

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 23 October 2000 (23.10.00)	
<b>International application No.</b> PCT/DE00/00552	<b>Applicant's or agent's file reference</b> TITK 22/PCT
<b>International filing date</b> (day/month/year) 24 February 2000 (24.02.00)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 08 March 1999 (08.03.99)
<b>Applicant</b> SCHULZE, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

28 September 2000 (28.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b> Henrik Nyberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

INTERNATIONAL EXAMINATION SUPPLEMENT	PRELIMINARY REPORT	International - Reference	PCT/DE00/00 552
--	-----------------------	------------------------------	--------------------

---

**Item I****Basis of the Report**

The applicant has deleted the following feature relative to the additive in claim 1: „finely dispersed“.

This feature is evidently essential in terms of the function of the invention taking into account the technical object it is intended to solve (see page 2, line 33; page 3, line 29; page 4, lines 15-19 and examples).

Therefore, deleting this feature gives rise to circumstances that go beyond the content of the application in the version originally submitted („coarse dispersion“).

Hence, Art. 19 (2) and Art. 34 (2) b) of the PCT have been violated.

**Item V**

**Substantiated Determination pursuant to Regulation 66.2(a)(ii) regarding Novelty, Inventive Activity and Commercial Applicability; Documents and Statements in Support of this Determination**

A procedure according to claim 1 of this application, in which at least two polymer solutions are used, of which at least one is a „finely dispersed additive“, and said polymer solutions are simultaneously extruded, is known from D1 (VORBACH D ET AL: 'PROPERTIES OF CARBON FILLED CELLULOSE FILAMENTS' CHEMICAL FIBERS INT., DEUTSCHER FACHVERLAG, Vol. 48, No. 2, April 1, 1998 (1998-04-01), p. 120-122, XP000755996 ISSN: 0340-3343), and hence not novel (Art. 33 (2) PCT).

A two-component Lyocell procedure is described in the right column on p. 121 and in Fig. 7, which yields core/jacket

THIS PAGE BLANK (USPTO)

fibers, wherein NMMNO-soluble polymers such as polysaccharides (e.g., starch with a high amylose content) are emphasized as the insulating layer (jacket or core).

This reference to the aforementioned bicomponent spinning procedure („bicomponent spinning”) for manufacturing a core/jacket fiber has nothing to do with subsequently filling of conductive components into a cellulose hose or pulling a protective cellulose layer over an already conductive cellulose thread (by dipping into a spinning solution), as proposed by the applicant, but can only be understood as a simultaneous spinning of the two spinning solutions.

The assertion by the applicant that D1 contained no information about the technology of multi-component spinning is not at all accurate.

In addition to other additives like graphite, metal powders and carbon fibers (compare Fig. 1 and middle column, first paragraph on page 120), ~~soot is also highlighted as a~~ metering agent (conductivity-imparting „additive”), i.e., a „carbon-containing” material, wherein a „high” charge (up to 60 %) can also be derived from Fig. 5.

Contrary to the opinion of the applicant, the procedure described beforehand in D1 can be used to manufacture multi-component molded parts charged with varying amounts of identical or different additives, wherein (a)symmetrical core/jacket structures are obtained.

Therefore, no inventive activity can be discerned either (Art. 33 (3) EPU).

#### Item VII

#### **Specific Deficiencies of the International Application**

The description was not adapted to the wording of the modified claims. Contrary to the requirements in regulation

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

5.1 a)ii) of the PCT, the description fails to indicate either the relevant prior art as disclosed in Document D1 or this document.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

9/10/10 10:10:10



## CLAIMS

1. A procedure for the manufacture of molded parts, in particular threads or films, out of at least one polymer from the group comprised of polysaccharide, polysaccharide derivative and polyvinyl alcohol by forming an additive-containing solution of the polymer in a solvent containing amine-N-oxide, extruding the solution and precipitating the extrudate by bringing it into contact with a coagulant, characterized by the fact that at least two polymer solutions are formed, of which at least one contains one or more finely dispersed additives, and simultaneously extrudes at least two polymer solutions given the formation of a combined extrudate.
2. The procedure according to claim 1, characterized by the fact that the at least two polymer solutions differ in terms of the particle size and/or material composition and/or content of additives.
3. The procedure according to claim 1 or 2, characterized by the fact that additives with a particle size ranging from 0.01 to 1000  $\mu\text{m}$ , preferably from 0.05 to 100  $\mu\text{m}$ , are used.
4. The procedure according to one of claims 1 to 3, characterized by the fact that use is made of additives from the groups comprised of oxides, carbides, borides, nitrides, oxynitrides, sialones, aluminosilicates, carbon-containing materials, metal powders, metal salts, polymer fibers, particle dispersions, inorganic and organic, ceramic-forming low or high-molecular compounds.
5. The procedure according to one of claims 1 to 4, characterized by the fact that use is made of polymer

THIS PAGE BLANK (USPTO)

solutions with a weight ratio of polymer to additive of 10 : 1 to 1 : 100.

6. The procedure according to one of claims 1 to 5, characterized by the fact that the polymer solutions are extruded at different volumetric rates.
7. The procedure according to one of claims 1 to 6, characterized by the fact that two or more polymer solutions are concentrically extruded and, to form massive bi- or multi-component threads, coagulated only from outside.
8. The procedure according to one of claims 1 to 6, characterized by the fact that two or more polymer solutions are concentrically extruded and, to form massive three-component threads, an additive dispersion is centrally supplied and coagulated from outside.
9. The procedure according to one of claims 1 to 6, characterized by the fact that the volumetric ratio between the two or more extruded polymer solutions and a centrally supplied space-filling liquid or a gas is selected in such a way as to expand the polymer solution hose.
10. The procedure according to one of claims 1 to 9, characterized by the fact that two or more polymer solutions are concentrically extruded and, to form bi- or multi-component threads, coagulated from inside and outside.
11. The procedure according to one of claims 1 to 10, characterized by the fact that the extrudate is stretched in an air gap before precipitation to set the dimensions of the core and jacket layers.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

12. The procedure according to one of claims 1 to 11, characterized by the fact that the additives can be catalytically active, electronically or ionically conductive, piezoelectric, insulating, pore-forming, mechanically strengthening, absorbing or surface active.
13. The procedure according to one of claims 1 to 12, characterized by the fact that the coagulated extrudate is dried, and its polymer content is removed and/or carbonized via thermal treatment.
14. The procedure according to claim 13, characterized by the fact that thermal treatment is conducted in a temperature range of 250 to 3500 °C in the presence of oxygen, inert gas or under a vacuum.
15. The procedure according to claim 13 or 14, characterized by the fact that thermal treatment takes place in a first stage at a lower temperature, and in a second stage at a higher temperature, and that oxidizing conditions prevail only in one of the two stages.
16. The procedure according to one of claims 1 to 15, characterized by the fact that the monohydrate of the N-oxide-N-oxide is used as the solvent.
17. The procedure according to one of claims 1 to 16, characterized by the fact that cellulose is used as the polymer.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREA

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

91936086

Applicant's or agent's file reference TITK 22/PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/00552	International filing date (day/month/year) 24 February 2000 (24.02.00)	Priority date (day/month/year) 08 March 1999 (08.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D01F 8/02		
Applicant OSTTHÜRINGISCHE MATERIALPRÜFGESELLSCHAFT FÜR TEXTIL UND KUNSTSTOFFE MBH		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 28 September 2000 (28.09.00)	Date of completion of this report 11 June 2001 (11.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/00552

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages 1-12, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 13,14, filed with the letter of 28 March 2001 (28.03.2001)
- ☒ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 1-14, filed with the letter of 28 March 2001 (28.03.2001)
- ☒ the drawings:  
 pages 1/1, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*

## CONTINUATION OF BOX I.5

The applicant has deleted from Claim 1 the following feature of the additive: "finely distributed".

This feature is obviously indispensable for the function of the invention, in view of the technical problem it is intended to solve (see page 2, line 33; page 3, line 29; page 4, lines 15-19, and examples).

The deletion of this feature introduces substantive matter that goes beyond the disclosure of the application as originally filed ("coarsely distributed").

It therefore contravenes PCT Articles 19(2) and 34(2)(b).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/DE 00/00552

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1 - 14	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 14	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

D1 (VORBACH D. ET AL.: "PROPERTIES OF CARBON FILLED CELLULOSE FILAMENTS", CHEMICAL FIBERS INT., DEUTSCHER FACHVERLAG, Vol. 48, No. 2, 1 April 1998 (1998-04-01), pages 120-122, XP000755996, ISSN: 0340-3343) describes a process as per Claim 1 of the present application, in which at least two polymer solutions are used, at least one of which contains a "finely distributed additive", and the polymer solutions are simultaneously extruded. The process is therefore not novel (PCT Article 33(2)).

The right-hand column of page 121 and Figure 7 shows a bicomponent lyocell process that yields core/cladding fibres, NMMNO-soluble polymers such as polysaccharides (e.g. starch with high amylose content) being highlighted as insulating layer (cladding or core).

This reference to said bicomponent spinning process for producing core/cladding fibres is completely different from the subsequent filling of conductive components into a cellulose tube or from the coating (by submersion in a spinning solution) of an already conductive cellulose fibre with a cellulose protective layer, as suggested by the applicant. It can only be understood as the simultaneous spinning of both spinning solutions. The

THIS PAGE BLANK (USPTO)

applicant's statement whereby D1 does not contain any indication of the multicomponent spinning technology does not apply to D1.

Besides other additives such as graphite, metallic powders and carbon fibres (see Figure 1 and central column, paragraph 1, on page 120), D1 also highlights soot as a dopant (conductive "additive"), that is to say a "carbon-containing" material, and a "high" charge (up to 60%) can also be found in Figure 5.

Contrary to the applicant's opinion, the known methods described in D1 can be used to produce multicomponent mouldings charged with different quantities of the same of different additives, yielding (as) symmetrical core/cladding structures.

An inventive step (PCT Article 33(3)) cannot be recognised either.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The description was not made consistent with the wording of the amended claims.

Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite document D1 and does not indicate the relevant prior art disclosed therein.

1998-01-03 10:00:00

THIS PAGE BLANK (USPTO)

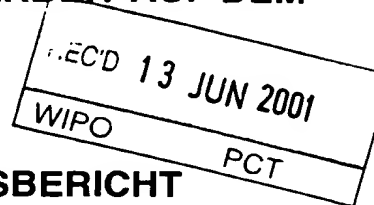
9/936086 7 T

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>TITK 22/PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE00/00552</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>24/02/2000</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>08/03/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>D01F8/02</b>		
Anmelder <b>OSTTHÜRINGISCHE MATERIALPRÜFGESELLSCHAFT...</b>		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  <b>28/09/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>11.06.2001</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   <b>Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Lux, R</b>  Tel. Nr. +49 89 2399 8593  

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-12                      ursprüngliche Fassung

13,14                    eingegangen am                      28/03/2001    mit Schreiben vom    27/03/2001

**Patentansprüche, Nr.:**

1-14                    eingegangen am                      28/03/2001    mit Schreiben vom    27/03/2001

**Zeichnungen, Blätter:**

1/1                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/00552

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*  
**siehe Beiblatt**

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-14
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-14
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

## VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:  
**siehe Beiblatt**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**Zu Punkt I**

**Grundlage des Berichts**

Der Anmelder hat im Anspruch 1 bezüglich des Zusatzstoffes folgendes Merkmal gestrichen: "in feiner Verteilung"

Dieses Merkmal ist offenbar für die Funktion der Erfindung unter Berücksichtigung der technischen Aufgabe, die sie lösen soll, unerläßlich (siehe Seite 2, Zeile 33; Seite 3, Zeile 29; Seite 4, Zeilen 15-19 und Beispiele).

Das Streichen dieses Merkmals bringt deshalb Sachverhalte ein, die über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen ("grobe Verteilung").

Es liegt somit ein Verstoß gegen Artikel 19 (2) bzw. Artikel 34 (2) b) PCT vor.

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Ein Verfahren gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung, in welchem mindestens zwei Polymerlösungen zum Einsatz kommen, von denen wenigstens eine "Zusatzstoff in feiner Verteilung" enthalten und besagte Polymerlösungen gleichzeitig extrudiert werden, ist aus D1 (VORBACH D ET AL: 'PROPERTIES OF CARBON FILLED CELLULOSE FILAMENTS' CHEMICAL FIBERS INT., DEUTSCHER FACH-VERLAG, Bd. 48, Nr. 2, 1. April 1998 (1998-04-01), Seiten 120-122, XP000755996 ISSN: 0340-3343) bekannt und daher nicht neu (Art. 33 (2) PCT).

In der rechten Spalte von Seite 121 und in der Figur 7 ist ein **Zweikomponenten-**Lyocellverfahren beschrieben, das zu **Kern/Mantel-**Fasern führt, wobei als Isolierschicht (Mantel oder Kern) NMMNO-lösliche Polymere wie Polysaccharide (z.B. Stärke mit hohem Amylosegehalt) hervorgehoben werden.

Dieser Hinweis auf besagtes Zweikomponentenspinnverfahren ("bicomponent spinning") zur Herstellung einer Kern/Mantel-Faser hat nichts mit einem nachträglichen Einfüllen leitfähiger Komponenten in einen Celluloseschlauch oder einem Überziehen (durch Tauchen in eine Spinnlösung) eines bereits leitfähigen Cellulosefadens mit einer

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Cellulose-Schutzschicht zu tun, wie es vom Anmelder vorgeschlagen wird, sonder kann nur als **simultane** Verspinnung der beiden Spinnlösungen verstanden werden.

Die vom Anmelder aufgestellte Behauptung D1 enthielte keinerlei Angaben zur Technologie der Mehrkomponentenverspinnung trifft keinesfalls zu.

Neben anderen Zusatzstoffen wie Graphit, Metallpulvern und Kohlenstofffasern (vgl. Abb. 1 und mittlere Spalte, erster Absatz auf Seite 120) wird als Dotierungsstoff (Leitfähigkeit-verleihender "Zusatz") auch Ruß hervorgehoben, also ein "kohlenstoffhaltiges" Material, wobei auch eine "hohe" Beladung (bis 60 %) der Abb. 5 entnommen werden kann.

Entgegen der Meinung des Anmelders, lassen sich mit dem in D1 vorbeschriebenen Verfahren Mehrkomponenten-Formkörper mit unterschiedlicher Beladung gleicher oder verschiedener Zusatzstoffe herstellen, wobei (a)symmetrische Kern/Mantel-Strukturen erhalten werden.

Somit ist auch eine erfinderische Tätigkeit (Art. 33 (3) EPÜ) nicht erkennbar.

---

### **Zu Punkt VII**

#### **Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Die Beschreibung wurde nicht an den Wortlaut der ergänzten Ansprüche angepaßt. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT wird in der Beschreibung weder der in dem Dokument D1 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

kaltem Wasser wird bei Raumtemperatur getrocknet. Die thermische Behandlung, welche bei 1600°C erfolgte, ergibt durch Pyrolyse des Polymeren und Umwandlung des Füllstoffes Bornitrid-Fäden.

5

#### Beispiel 9

Eine 7 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat welche, bezogen auf den Celluloseanteil, 300 Gew.-% Zirkonoxid enthält, wird  
10 zusammen mit einer 9 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, die mit 100 Gew.-% an Nickelpulver beladen ist, bei 90°C durch eine Doppelspalthohldüse extrudiert, wobei durch die zentrale Zuführung eine durch Stärke angedickte wässrige  
15 Metallsuspension gepumpt wird, deren Zusammensetzung auf ein Verhältnis von Wasser : Stärke : Metallpulver = 30 : 30 : 40 eingestellt wird. Dabei wird die mit Zirkonoxid beladene Lösung durch den inneren, die mit Nickel beladene Lösung durch den äußeren Spalt der Düse geführt.  
20 Bei einem Düsenabstand zum Fällbad von 1 cm werden 3-Komponenten-Fäden erhalten, welche bei Raumtemperatur einem Trockenprozeß unterworfen werden. Nach der Pyrolyse der Polymeren werden reine 3-Komponentenfäden erhalten, welche eine Schichtfolge Leiter-Isolator-Leiter  
25 aufweisen. (Figur 2C)

#### Beispiel 10

~~Eine 9 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird mit Aluminiumoxid einer mittleren Körnung von 0,7 µm versetzt, so daß das  
30 Verhältnis Cellulose : Aluminiumoxid 1 : 3 beträgt. Diese Lösung wird bei 90°C durch eine Hohlspaltdüse extrudiert, wobei durch den inneren Kanal Ethylenglykol so zudosiert wird, daß eine ausreichende Hohlraumbildung erfolgt. Die Spinnstrahlen werden über einen Luftspalt von 5 cm in ein  
35 Koagulationsbad geführt und dabei mit einer Geschwindigkeit von 60 m/min abgezogen. Nach dem~~

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

~~Aufwickeln wird das anhaftende Lösungsmittel mit Wasser entfernt und getrocknet. Durch thermische Behandlung bei 1600°C werden Hohlfasern mit einem Durchmesser von 150 µm erhalten. (Figur 2A)~~

5

#### Beispiel 14 70

Eine 12 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird gemeinsam mit einer 8 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, welche mit 700 Gew.-% Eisenpulver bezogen auf den Celluloseanteil versetzt ist, gemeinsam bei 100°C im Verhältnis 1:1 durch eine Hohlspaltdüse extrudiert, wobei die reine Lösung durch den Außenspalt zugeführt wird. Bei einem Abstand von 1 cm zum wäßrigen Fällbad betrug die Abzugsgeschwindigkeit 50 m/min. Nach wäßriger Extraktion und Trocknung werden mit Eisenpulver gefüllte Cellulosefilamente erhalten, wie sie z. B. für Abschirmzwecke Verwendung finden können.

Die Extrusion der Polymerlösungen und ihre Koagulation erfolgt nach dem Lyocell-Verfahren (H.J. Koslowski, Chemiefaserlexikon, 11. Aufl. (1998) S. 95 mit weiterer Literatur). Die Extrusionstemperatur der Polymerlösungen liegt in dem Bereich von 80 bis 120°C, vorzugsweise von 85 bis 105°C.

25

30

35

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Fäden oder Folien, aus wenigstens einem Polymeren aus der aus Polysaccharid, Polysaccharidderivat und Polyvinylalkohol bestehenden Gruppe durch Bildung einer einen Zusatzstoff enthaltenden Lösung des Polymeren in einem Amin-N-oxid enthaltenden Lösungsmittel, Extrudieren der Lösung und Ausfällen des Extrudats durch Berührung mit einem Koagulationsmittel, wobei man wenigstens zwei Polymerlösungen bildet, von denen wenigstens eine einen oder mehrere Zusatzstoffe enthält, und die wenigstens zwei Polymerlösungen unter Bildung eines vereinigten Extrudats gleichzeitig extrudiert, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusatzstoffe aus der aus Oxiden, Carbiden, Boriden, Nitriden, Oxynitriden, Sialonen, Aluminosilikaten, kohlenstoffhaltigen Materialien, Metallpulvern, Metallsalzen, Polymerfasern, Partikeldispersionen, anorganischen oder organischen, keramikbildenden niedrig- oder hochmolekularen Verbindungen bestehenden Gruppen einsetzt, und wobei man Polymerenlösungen mit einem Gewichtsverhältnis von Polymer Zusatzstoff von 10:1 bis 1:100 einsetzt und wobei weiterhin die Zusatzstoffe katalytisch aktiv, elektronen- oder ionenleitfähig, piezoelektrisch, isolierend, porenbildend, mechanisch verstärkend, absorbierend oder oberflächenaktiv sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die wenigstens zwei Polymerenlösungen durch die

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Korngröße und/oder die stoffliche Zusammensetzung und/oder den Gehalt der Zusatzstoffe unterscheiden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusatzstoffe mit einer Korngröße in dem Bereich von 0,01 bis 1000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,05 bis 100  $\mu\text{m}$  einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerlösungen mit unterschiedlichen Volumengeschwindigkeiten extrudiert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Polymerlösungen konzentrisch extrudiert und zur Bildung massiver Zwei- bzw. Mehrkomponentenfäden nur von außen koaguliert.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Polymerlösungen konzentrisch extrudiert und zur Bildung massiver Dreikomponentenfäden zentral eine Zusatzstoffdispersion zuführt und von außen koaguliert.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Volumenverhältnis der zwei oder mehr extrudierten Polymerlösungen und einer zentral zugeführten raumfüllenden Flüssigkeit oder eines Gases so wählt, daß der Polymerlösungsschlauch aufgeweitet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Polymerlösungen konzentrisch extrudiert und zur Bildung von Zwei- bzw. Mehrkomponentenfäden von innen und außen koaguliert.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Extrudat vor dem Ausfällen zur Einstellung der Dimensionen des Kerns und der Mantelschichten in einem Luftspalt verstreckt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das koagulierte Extrudat trocknet und seinen Polymergehalt durch eine thermische Behandlung entfernt und/oder carbonisiert.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermische Behandlung im Temperaturbereich von 250 bis 35000C in Gegenwart von Sauerstoff, Inertgas oder unter Vakuum durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung in einer ersten Stufe bei tieferer Temperatur und einer zweiten Stufe bei höherer Temperatur erfolgt und nur in einer der beiden Stufen oxidierende Bedingungen herrschen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Monohydrat des Methyilmorpholins-N-oxids als Lösungsmittel eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymer Cellulose einsetzt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>TITK 22/PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 00/ 00552</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>24/02/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>08/03/1999</b>

Anmelder

**OSTTHÜRINGISCHE MATERIALPRÜFGESELLSCHAFT...**

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 03 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 D01F8/02 D01F1/10 D01F1/09 D01F9/08 D01D5/24  
C08J5/18 C08L1/02 //C08L1:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D01F D01D C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	VORBACH D ET AL: "PROPERTIES OF CARBON FILLED CELLULOSE FILAMENTS" CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, DE, DEUTSCHER FACHVERLAG, Bd. 48, Nr. 2, 1. April 1998 (1998-04-01), Seiten 120-122, XP000755996 ISSN: 0340-3343	1-7, 11, 12, 16, 17
Y	das ganze Dokument	8-10, 13-15
Y	DE 44 26 966 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 1. Februar 1996 (1996-02-01) das ganze Dokument	13-15
Y	DE 195 37 726 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 17. April 1997 (1997-04-17) das ganze Dokument	13-15
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[illegible]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/00552

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4426966 A	01-02-1996	DE 19537726 A	17-04-1997
DE 19537726 A	17-04-1997	DE 4426966 A	01-02-1996
JP 01068520 A	14-03-1989	JP 2521977 B	07-08-1996
JP 58163724 A	28-09-1983	NONE	
DE 3629925 A	17-12-1987	JP 1929201 C	12-05-1995
		JP 6053164 B	20-07-1994
		JP 62290468 A	17-12-1987
		GB 2192149 A, B	06-01-1988
		US 4886631 A	12-12-1989
		US 4808312 A	28-02-1989
EP 0013952 A	06-08-1980	DE 2902545 A	18-09-1980
		AT 3603 T	15-06-1983
		JP 55123298 A	22-09-1980
		US 4303733 A	01-12-1981
DE 19542533 A	22-05-1997	FR 2761076 A	25-09-1998
		GB 2322378 A	26-08-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 7 :</b> <b>D01F 8/02, 1/10, 1/09, 9/08, D01D 5/24,</b> <b>C08J 5/18, C08L 1/02 // 1:02</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/53833</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 14. September 2000 (14.09.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE00/00552		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 24. Februar 2000 (24.02.00)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 10 012.8      8. März 1999 (08.03.99)      DE		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> OSTTHÜRINGISCHE MATERI- ALPRÜFGESELLSCHAFT FÜR TEXTIL UND KUNSTSTOFFE MBH [DE/DE]; Breitscheidstrasse 97, D-07407 Rudolstadt-Schwarza (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHULZE, Thomas [DE/DE]; Schomerusstrasse 7/305, D-07745 Jena (DE). TAEGER, Eberhard [DE/DE]; Nr. 26, D-07407 Weissbach (DE). VORBACH, Dieter [DE/DE]; Am Bahndamm 7, D-07407 Rudolstadt (DE).			
<b>(74) Anwalt:</b> BRANDENBURG, Thomas; Frankfurterstrasse 68, D-53773 Hennef (DE).			
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING SHAPED BODIES			
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖRPERN			
<b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing shaped bodies, especially threads or foils, from at least one polymer of the groups consisting of polysaccharide, polysaccharide derivative or polyvinyl alcohol by forming a solution of the polymer that contains an additive in a solvent containing amine-N-oxide, extruding the solution and precipitating the extrudate by contacting with a coagulant. The invention is characterized in that at least two polymeric solutions are formed. At least one of the two polymeric solutions contains one or more finely distributed additives and the at least two polymeric solutions are simultaneously extruded forming a combined extrudate.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Fäden oder Folien, aus wenigstens einem Polymeren aus der aus Polysaccharid, Polysaccharidderivat und Polyvinylalkohol bestehenden Gruppe durch Bildung einer einen Zusatzstoff enthaltenden Lösung des Polymeren in einem Amin-N-oxid enthaltenden Lösungsmittel, Extrudieren der Lösung und Ausfällen des Extrudats durch Berührung mit einem Koagulationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens zwei Polymerlösungen bildet, von denen wenigstens eine einen oder mehrere Zusatzstoffe in feiner Verteilung enthält, und die wenigstens zwei Polymerlösungen unter Bildung eines vereinigten Extrudats gleichzeitig extrudiert.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		



## Verfahren zur Herstellung von Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, wie Fäden oder Folien, aus wenigstens einem Polymeren aus der aus Polysaccharid, Poysaccharidderivat und Polyvinylalkohol bestehenden Gruppe durch Bildung einer Lösung des Polymeren in einem Amin-N-oxid enthaltenden Lösungsmittel, Extrudieren der Lösung und Ausfällen des Extrudats durch Berührung mit einem Koagulationsbad. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen massiven oder hohlen Filamenten, Fasern oder Folien.

Es ist bekannt, daß mittels pulverförmiger und flüssiger Zusätze die Eigenschaften von Polymeren gezielt verändert werden können. Durch das Zumischen funktionalisierender Stoffe zu Polymerschmelzen oder -lösungen wird eine Vielzahl polymerer Spezialprodukte erhalten. Es ist dabei zu beachten, daß pulverförmige oder flüssige Zusätze das Fließverhalten von Polymerschmelzen oder -lösungen derart beeinflussen können, so daß sich größere Probleme im Verarbeitungsprozeß ergeben. Die Eignung eines potentiellen Zusatzstoffes als funktionalisierendes Agens wird außerdem bestimmt durch seine Löslichkeit und Reaktivität gegenüber den im Herstellungsprozeß verwendeten Polymeren, Lösungsmitteln und Hilfsstoffen, sowie gegenüber der Temperatur und den Ver- und Aufarbeitungsbedingungen während der Lösungsherstellung und Nachbehandlung der Produkte. Im Falle der Verarbeitung mehrerer Polymere oder deren Lösungen tritt zusätzlich das Problem der Anpassung von reinen mit modifizierten Polymerphasen, bzw. von mehreren unterschiedlich modifizierten Polymerphasen auf.

Bei den üblichen Polymernaßspinnverfahren werden diese Probleme stets dann deutlich, wenn große Mengen an Zusatzstoffen feinverteilt eingemischt und die erhaltenen

Lösungen durch Verspinnung verarbeitet werden sollen. Insbesondere grenzen stark saure und basische Arbeitsbedingungen, wie sie im Viskose-Prozeß zur Auflösung und Regenerierung der Cellulose erforderlich sind, die Anzahl der möglichen Zusatzstoffe stark ein. Weiterhin ist bekannt, daß sowohl in Schmelzspinnprozessen, als auch bei herkömmlichen Naßspinnverfahren größere Mengen an Zusatzstoffen, z. B. durch Viskositätsänderungen, zum Verlust der Verspinnbarkeit führen.

Diese Nachteile werden durch die Anwendung des Lyocell-Verfahrens umgangen (DE 44 26 966 A1), das in der beschriebenen Form allerdings nicht die Herstellung von mehrschichtigen funktionellen Fäden ermöglicht.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, durch das massive oder hohle Mehrkomponenten-Formkörper, wie Fasern, Filamente, Folien, mit sehr unterschiedlichen Beladungen gleicher oder verschiedener Zusatzstoffe hergestellt werden können. Insbesondere soll ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit symmetrischen Kern-Mantel-Strukturen oder asymmetrischen Strukturen geschaffen werden. Bevorzugt soll ein Extrusionsverfahren zur Herstellung von Mehrkomponenten-Formkörpern geschaffen werden, die vielseitig einsetzbar sind und insbesondere Werkstoffe mit speziellen Eigenschaften und Anwendungseigenschaften liefern. Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man wenigstens zwei Polymerlösungen bildet, von denen wenigstens eine einen oder mehrere feste oder flüssige Zusatzstoffe in feiner Verteilung enthält, und daß man die wenigstens zwei Polymerlösungen unter Bildung eines vereinigten Extrudats simultan extrudiert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich

erfindungsgemäß ein Extrudat bildet, in dem die zwei oder mehr Polymerlösungen so gegenseitig integriert und verbunden sind, daß weder bei der Ausfällung noch bei der folgenden Trocknung und ggf. thermischen Behandlung eine

5 Trennung der durch die verschiedenen Polymerlösungen gebildeten Schichten eintritt. Dies gilt auch dann, wenn die Zusatzstoffe in den Polymerlösungen in ihrer Korngröße, stofflichen Zusammensetzung und in ihrem Gehalt sehr unterschiedlich sind. Der nach der Ausfällung

10 vorliegende Formkörper kann je nach den eingesetzten Zusatzstoffen sehr unterschiedliche Eigenschaften haben und den verschiedensten Anwendungen zugeführt werden. Das Verfahren kann von verschiedenen Polymerlösungen ausgehen, z. B. von zwei Polymerlösungen, von denen nur

15 eine einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthält, von zwei Polymerlösungen, die beide verschiedene feste oder flüssige Zusatzstoffe enthalten, von drei Polymerlösungen, deren Zusatzstoffe sich nach Art, Korngröße und/oder Gehalt unterscheiden, usw.. Die

20 eingesetzten Lösungen können 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 16 Gew.-% des Polymeren enthalten. Als Polymere können insbesondere Polyole, wie Cellulose, Stärke oder Polyvinylalkohol, sowie deren Derivate eingesetzt werden. Die Zusatzstoffe werden 1. entweder zu

25 Beginn der Lösungsherstellung in das Gemisch Polymer-Lösungsmittel-Wasser, 2. nach vorheriger vollständiger Auflösung des Polymeren oder 3. in das Gemisch Polymer-Lösungsmittel eingemischt und durch starkes Rühren oder Kneten fein darin verteilt. In allen Fällen erfolgt die

30 Auflösung des Polymeren im Zuge des Verdampfens eines herstellungsbedingten Wasserüberschusses im Vakuum bei erhöhten Temperaturen. Die erfindungsgemäß hergestellten massiven oder hohlen Mehrkomponenten-Formkörper können durch die eingebrachten Zusatzstoffe spezielle

35 funktionelle Eigenschaften haben, z. B. Elektronen- oder

Ionenleitfähigkeit, sowie magnetische oder katalytische Wirksamkeit.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens unterscheiden sich die wenigstens zwei Polymerlösungen durch die Korngröße und/oder die stoffliche Zusammensetzung und/oder den Gehalt der Zusatzstoffe. Das Verfahren eröffnet den Weg, die Dicke und Funktion der Schichten durch die Beladung der Polymerlösung(en) mit Zusatzstoff zu steuern. Verschieden hohe Beladungen der Polymerlösung(en) führen zu unterschiedlichen Schrumpfungen und damit zu einstellbaren Schichtdicken; unterschiedliche Zusatzstoffe in den Polymerlösungen können den Formkörpern unterschiedliche Funktionen verleihen.

Vorzugsweise setzt man die festen Zusatzstoffe mit einer Korngröße in dem Bereich von 0,01 bis 1000 µm, insbesondere von 0,05 bis 100 µm ein. Die Zusatzstoffe können anorganischer oder organischer Natur oder Mischungen aus beiden Stoffen sein.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man Zusatzstoffe aus der aus Oxiden, Carbiden, Boriden, Nitriden, Oxynitriden, Sialonen und Aluminosilikaten bestehenden Gruppe ein. Darüber hinaus können z. B. kohlenstoffhaltige Materialien, Metallpulver, Metallsalze, Polymerfasern, Partikelsuspensionen, keramikbildende niedrig- oder hochmolekulare Verbindungen, sinterfähige anorganische Verbindungen, Bleizirkontitanate oder Glimmer in feinverteilter Suspension eingesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polymerlösungen mit einem Gew.-Verhältnis Polymer : Zusatzstoff von 10:1 bis 1:100 eingesetzt werden. Vorzugsweise liegt der Zusatzstoffanteil in dem Bereich von Polymer : Zusatzstoff von 1:1 bis 1:7. Oft liegt das Gewichtsverhältnis Polymer:Zusatzstoff in dem Bereich von 9:1 bis 1:10.

Vorzugsweise extrudiert man die Polymerlösung mit unterschiedlichen Volumengeschwindigkeiten (z.B. durch Einstellung der Förderleistungen der Förderpumpen). Auf diese Weise kann man die Schichtbildung der Formkörper so steuern, daß sowohl dicke, vorzugsweise 100 bis 200 µm starke Schichten als auch dünne Schichten einer Stärke von 0,1 bis 20 µm gebildet werden können. Wird nur eine gering mit Zusatzstoffen beladene Polymerlösung (Gewichtsverhältnis Zusatzstoff/Polymer = 0,5 bis 2,0) zusammen mit einer höher beladenen Lösung (Gewichtsverhältnis Zusatzstoff/Polymer = 5 bis 8) in etwa gleichen Volumenanteilen pro Zeiteinheit extrudiert, resultiert nach der Aufarbeitung und Trocknung eine dünne Deckschicht auf einem dickeren Hohlgebilde, was für die Herstellung von keramischen Hohlmembranen oder Trägern funktioneller Komponenten von Bedeutung ist.

Vorzugsweise extrudiert man zwei oder mehrere Polymerlösungen konzentrisch und koaguliert man sie zur Bildung massiver Zwei- oder Mehrkomponentenfäden von außen. In diesem Falle werden Lösungen aus unterschiedlichen Lösungsreservoirs durch runde profilierte oder flache Düsenkonstruktionen ohne eine zusätzliche Vorrichtung für Flüssigkeits- oder Gaszuführung zum Inneren des Extrudats verformt.

Bei einer anderen Ausführungsform werden zwei oder mehr Polymerlösungen zentrisch extrudiert und zur Bildung massiver Mehrkomponentenfäden eine stark angereicherte Zusatzstoffdispersion zentral zugeführt und die Polymerlösungen auch von außen koaguliert. In diesem Falle ist die Vorrichtung für eine gesonderte Flüssigkeitszuführung eingerichtet, so daß beim Austritt der Polymerlösungen aus den Düsenöffnungen deren sofortige innige Verbindung gewährleistet ist. Durch den Einsatz einer stark angereicherten Zusatzstoffteilchen-Dispersion im Inneren der Formkörper können

Dreikomponentenfasern oder -filamente mit gefülltem Kern erhalten werden.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wählt man das  
5 Volumenverhältnis der zwei oder mehr konzentrisch extrudierten Polymerlösungen und eines zentral zugeführten Koagulationsmittels oder Gases so, daß der Polymerlösungsschlauch bzw. -verbundschlauch aufgeweitet wird. Durch die Einstellung der Menge des zentral  
10 zugeführten Koagulationsmittels, raumerfüllenden Flüssigkeit oder Gases ergibt sich das gewünschte Aufweitungsmaß. Die flüssigen Polymerlösungen werden durch die Berührung mit dem Koagulationsmittel im Inneren bereits vorstabilisiert. Die auf diese Weise  
15 hergestellten Hohlfilamente können im frisch ersponnenen Zustand einen Durchmesser in dem Bereich von 0,1 bis 5 mm haben. Die Koagulation kann mit Luft, Wasser, organischen Lösungsmitteln oder Partikeldispersionen erfolgen. Die Anwendung von solchen Lösungsmitteln zur  
20 Hohlraumbildung, die nicht augenblicklich zur Koagulation der Cellulose führen, eröffnet die Möglichkeit, Hohlfilamente mit geringen Durchmessern herzustellen (vergl. Beispiel 10). Wird auf eine Innenkoagulation durch Zugabe von raumerfüllenden Flüssigkeiten  
25 verzichtet, können sich die flüssigen Spinnstrahlen unterhalb der Düse sofort ohne die Ausbildung kontinuierlicher oder blasenartiger Hohlräume vereinigen und somit eine massive Kern-Mantel-Struktur ausbilden. Zweckmäßigerweise extrudiert man zwei oder mehr Lösungen  
30 konzentrisch und koaguliert zur Bildung von Zwei- bzw. Mehrkomponenten-Hohlfäden von innen und außen oder nur von außen. Die Hohlfäden sind durch den Innenradius  $R_1$  und den Außenradius  $R_2$  charakterisiert. Die Erfindung erstreckt sich auf Hohlfäden in dem Bereich  $0 \leq R_1 < R_2$ , d.h. umfaßt auch  
35 massive Fasern ohne Hohlraum.- Zur Dimensionseinstellung des Kerns und der Mantelschicht(en) kann das Extrudat vor dem Ausfällen in einem Luftspalt verstreckt werden. In diesem Falle

können die extrudierten Lösungen über einen Luftspalt von vorzugsweise 1 bis 500 mm Breite geführt werden, wobei aufgrund der hohen Spinnsicherheit entweder ein Verzug durch die Schwerkraft der frei fallenden Polymerlösung einsetzt oder der noch flüssige Lösungsstrahl durch definierten Abzug verstreckt wird. Es kann auch durch direkte Einführung in das Fällbad zur sofortigen Koagulation gebracht werden. Die so verformten Polymerlösungen können durch Einführen in ein Koagulationsbad, das ein Fällungsmittel, vorzugsweise Wasser enthält, durch die momentan erfolgende Ausfällung des Polymeren an der Außenschicht des Fadens endgültig stabilisiert werden, bevor das vor allem im Inneren noch anhaftende Lösungsmittel durch kontinuierliche oder portionsweise Behandlung mit kaltem oder warmem Wasser entfernt, dabei unter Beibehaltung des Quellungszustandes vollständig durch Wasser ausgetauscht und die tragende Polymermatrix restlos ausgefällt wird.

~~Nach der bevorzugten Ausführungsform~~ des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das koagulierte Extrudat getrocknet und einer Verwendung zugeführt oder sein Polymergehalt durch eine thermische Behandlung entfernt. Durch diese thermische Behandlung ergeben sich durch die Beseitigung der Polymermatrix Spezialwerkstoffe auf Basis der gewählten Zusatzstoffe, wie z. B. anorganische, poröse, mehrschichtige Hohlmembranen, Mehrschicht-Membranreaktoren, Keramik-Matrix-Komposite, leitfähige Mehrkomponentenfaser, Katalysatorträger und Ionenleiter. Es hat sich gezeigt, daß der mehrschichtige Formkörper die thermische Behandlung ohne Beeinträchtigung, insbesondere ohne Ablösung, Trennung oder Reißbildung der Schichten übersteht, obgleich sehr unterschiedliche Zusatzstoffe Verwendung finden oder große Beladungsunterschiede zwischen den Polymerschichten des Formkörpers bestehen. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es ferner, durch die Wahl der Zusatzstoffe die Größe und Dichte der Poren in dem thermisch behandelten

Körper einzustellen. So kann bei porösen Hohlmembranen die Porosität und Porengröße der Schichten durch die Parameter des Extrusionsverfahrens bzw. die Eigenschaften der Polymerlösungen gesteuert werden. Durch die thermische Behandlung über die Stabilitätsgrenze des Polymeren, vorzugsweise der Cellulose hinaus können die Mehrkomponenten-Extrudate in rein anorganische poröse oder mikrokristallin dichte Gebilde umgewandelt werden. Die thermische Behandlung kann auch so geleitet werden, daß der Polymergehalt nur in Kohlenstoff umgewandelt wird.

Vorzugsweise führt man die thermische Behandlung im Temperaturbereich von 250 bis 3500°C in Gegenwart von Sauerstoff, Inertgas oder unter Vakuum durch. Dabei entsteht durch vollständige oder teilweise Pyrolyse/Verbrennung des Matrixpolymeren eine rein keramische, metallische oder kohlenstoffhaltige Faser oder ein Verbundkörper mit Kohlenstoffschichten.

Zweckmäßigerweise erfolgt die thermische Behandlung in einer ersten Stufe bei tieferer Temperatur und einer zweiten Stufe bei höherer Temperatur und herrschen nur in einer der beiden Stufen oxidierende Bedingungen.

Vorzugsweise wird als Lösungsmittel für das Polymere das Monohydrat des N-Methylmorpholin-N-oxids eingesetzt. Als Polymeres wird bevorzugt Cellulose eingesetzt, wenngleich auch andere Polyole oder Polysaccharide alleine oder im Gemisch Verwendung finden können. Es hat sich gezeigt, daß auch bei sehr unterschiedlicher Korngröße und/oder Beladung der Polymerlösungen mit Zusatzstoff und/oder ausgeprägten chemischen Unterschieden der Zusatzstoffe eine feste Haftung der Schichten aneinander in dem gefällten oder getrockneten oder thermisch behandelten Extrudat erreicht wird.

Figur 1 zeigt den schematischen Axialschnitt einer Dreikomponenten-Runddüse für das erfindungsgemäße Verfahren mit einem zentralen zylindrischen Kanal 1 und zwei Ringkanälen 2,3.



Figur 2 zeigt vier verschiedene Faserquerschnitte, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können.

Zur weiteren Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Herstellung verschiedener mehrschichtiger Strukturen durch die folgenden Beispiele erläutert.

#### Beispiel 1

Einer 7,5 Gew.-%igen Polysaccharidlösung (8 Teile Cellulose, 2 Teile Amylose) in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird Aluminiumoxid mit einer mittleren Körnung von 0,7  $\mu\text{m}$  in einem Gewichtsanteil von 500 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil zugesetzt. In gleicher Weise wird eine Lösung bereitet, welche Aluminiumoxid mit einer mittleren Körnung von 3,6  $\mu\text{m}$  in gleichen Proportionen besitzt. Beide Lösungen werden bei einer Temperatur von ca. 100°C durch eine Doppelschlitz-Hohlkerndüse im Verhältnis 1:1 extrudiert, wobei der gleiche Volumenanteil Wasser durch das Innere der Düse zur Erzielung von Hohlstrukturen eingepumpt wird. Die Düse hatte einen Abstand zum wäßrigen Fällbad von 10 cm. Die derart ohne weiteren Abzug ersponnenen Bikomponent-Hohlfilamente wurden mehrfach mit warmen Wasser extrahiert und anschließend unter konstanter Belastung bei Raumtemperatur getrocknet. Die resultierenden Materialien hatten einen Außendurchmesser von ca. 1 mm. Nach der Trocknung erfolgte die Sinterung bei 1500°C. Die dabei gebildeten Schichten zeigten Porengrößen von 950 und 150 nm. (Figur 2D)

#### Beispiel 2

Einer 7,5 Gew.-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird Aluminiumoxid mit einer mittleren Körnung von 0,7  $\mu\text{m}$  in einem Gewichtsanteil von 250 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil zugesetzt. In gleicher Weise wird eine Lösung bereitet, welche Aluminiumoxid mit einer mittleren Körnung von 1,2  $\mu\text{m}$  im Verhältnis zum Celluloseanteil von

500 Gew.-% besitzt. Beide Lösungen werden bei ca. 90°C im Verhältnis Kern : Mantel = 3 : 1 koextrudiert und über ein 15 cm lange Luftstrecke senkrecht in ein Wasserbad geführt. Während der Extrusion wird eine dem Volumendurchsatz beider Pumpen entsprechende Menge an Wasser in das Innere der Düse gepumpt. Die so ersponnenen Rohfilamente werden durch wiederholte Extraktion mit warmen Wasser vom Lösungsmittel befreit und mehrere Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Nach der Sinterung bei 1450°C ergeben sich für Kern- und Mantelschicht Porengrößen von 450 bzw. 200 nm. (Figur 2D)

#### Beispiel 3

Einer 9 Gew.-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird Aluminiumoxid mit einer mittleren Körnung von 0,7 µm in einem Gewichtsanteil von 700 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil zugesetzt. Diese Lösung wird zusammen mit einer 9 Gew.-%igen reinen Polysaccharidlösung (Amylose : Cellulose = 1 : 1) in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat bei 105°C im Verhältnis von Kern : Mantel = 1 : 1 durch eine Doppelspaltdüse zu einem monofilen Faden extrudiert, wobei die unbeladene Lösung durch die zentrale Bohrung geführt wird. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 25 m/min. Die Düse hatte zum wässrigen Fällbad einen Abstand von 3 cm. Der austretende Faden wurde durch ein Fällbad von 2 m Länge geführt und anschließend aufgewickelt. Nach Trocknung des Fadens bei Raumtemperatur wird bei 1450°C gesintert und durch die vollständige Pyrolyse der Cellulose im Inneren des Bikomponentenfilaments eine Hohlstruktur gebildet, wobei die zurückbleibende Mantelschicht eine mittleren Porengröße von 150 nm aufweist. (Figur 2A)

#### Beispiel 4

Eine 6,5 Gew.-%ige Lösung von 5 Teilen Cellulose und 1 Teil Carboxymethylstärke in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, welche mit 600 Gew.-% an Aluminiumoxid einer

mittleren Körnung von 4,6  $\mu\text{m}$  bezogen auf den Celluloseanteil beladen ist, wird zusammen mit einer unbeladenen 12 Gew.-%igen Cellulose-Lösung im Verhältnis 1 : 2 extrudiert, wobei die beladene Lösung durch die  
5 Zentralzuführung dosiert wird und der Abstand zwischen Düse und Fällbad 15 cm beträgt. Zur Erzeugung einer Hohlstruktur wird Wasser in das Innere der Düse gepumpt.

Nach der Extraktion mit Wasser wird bei Raumtemperatur getrocknet. Die Sinterung erfolgt unter  
10 Inert-Atmosphäre bei 1900°C unter Ausbildung einer porösen Kohlenstoffschicht auf einer tragenden keramischen Schicht. (Figur 2D)

#### Beispiel 5

Einer 7,5 Gew.-%igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird Aluminiumoxid mit  
15 einer mittleren Körnung von 0,7  $\mu\text{m}$  in einem Gewichtsanteil von 500 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil zugesetzt. In gleicher Weise wird eine  
7,5 Gew.-%igen Celluloselösung bereitet, welche  
20 Siliciumcarbid einer mittleren Körnung von 0,8  $\mu\text{m}$  in einem Gewichtsanteil von 500 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil enthält. Beide Lösungen werden im Verhältnis von Kern : Mantel = 1 : 1 durch eine Doppelspaltdüse zu einem monofilen Faden extrudiert,  
25 wobei die Aluminiumoxid enthaltende Lösung durch die zentrale Bohrung geführt wird. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 20 m/min. Die Düse hatte zum wässrigen Fällbad einen Abstand von 5 cm. Der austretende Faden wurde durch ein Fällbad von 2 m Länge geführt, aufgewickelt und bei  
30 Raumtemperatur getrocknet. Nach der Sinterung bei 1800°C in Luft ergeben sich mikrokristalline Fasern mit Aluminium-Kern und Siliziumcarbid-Mantel. (Figur 2B)

#### Beispiel 6

Einer 6 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird Aluminiumoxid mit  
35 einer mittleren Körnung von 0,7  $\mu\text{m}$  in einem

Gewichtsanteil von 100 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil und 1 % Nickelpulver zugesetzt. Diese Lösung wird gemeinsam mit einer 7,5 Gew.-%igen von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, welche mit 500 Gew.-% Aluminiumoxid der mittleren Körnung von 4,5 µm, bezogen auf den Celluloseanteil, versetzt ist, bei 85°C durch eine Doppelhohlkammerdüse im Verhältnis 3:1 extrudiert, wobei Wasser in das Innere der Düse gepumpt wird und der Abstand zum Fällbad 15 cm betrug. Die ohne Abzug ersponnenen Filamente werden mit Wasser extrahiert und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Sinterung erfolgt bei 1600°C in Inertatmosphäre mit nachfolgender Behandlung bei 500°C in Luft. (Figur 2D)

#### Beispiel 7

Eine 9 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird gemeinsam mit einer 7,5 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, welche 100 Gew.-% Ruß bezogen auf den Celluloseanteil enthält, bei 90°C im Verhältnis 1:1 durch eine Doppelspaltdüse zu einem monofilen Faden extrudiert, wobei die reine Celluloselösung durch den Innenkanal zugeführt wird. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 30 m/min, bei einem Abstand der Düse zum Fällbad von 2 cm. Nach Passieren eines wässrigen Fällbades wurde aufgewickelt, mit Wasser extrahiert und bei Raumtemperatur getrocknet. (Figur 2B)

#### Beispiel 8

Eine 6,5 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird mit 25 Gew.-% Melamin und 75 Gew.-% Borsäure bezogen auf Cellulose versetzt. Diese Lösung wird zusammen mit einer 9 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat bei 100°C durch eine Doppelspaltdüse extrudiert, wobei die reine Celluloselösung durch den äußeren Spalt zudosiert wird. Der Abstand zum Fällbad betrug 1 cm, der Abzug 12 m/min. Nach Extraktion mit

kaltem Wasser wird bei Raumtemperatur getrocknet. Die thermische Behandlung, welche bei 1600°C erfolgte, ergibt durch Pyrolyse des Polymeren und Umwandlung des Füllstoffes Bornitrid-Fäden.

5

#### Beispiel 9

Eine 7 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat welche, bezogen auf den Celluloseanteil, 300 Gew.-% Zirkonoxid enthält, wird  
10 zusammen mit einer 9 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, die mit 100 Gew.-% an Nickelpulver beladen ist, bei 90°C durch eine Doppelspalthohldüse extrudiert, wobei durch die zentrale Zuführung eine durch Stärke angedickte wässrige  
15 Metallsuspension gepumpt wird, deren Zusammensetzung auf ein Verhältnis von Wasser : Stärke : Metallpulver = 30 : 30 : 40 eingestellt wird. Dabei wird die mit Zirkonoxid beladene Lösung durch den inneren, die mit Nickel beladene Lösung durch den äußeren Spalt der Düse geführt.  
20 Bei einem Düsenabstand zum Fällbad von 1 cm werden 3-Komponenten-Fäden erhalten, welche bei Raumtemperatur einem Trockenprozeß unterworfen werden. Nach der Pyrolyse der Polymeren werden reine 3-Komponentenfäden erhalten, welche eine Schichtfolge Leiter-Isolator-Leiter  
25 aufweisen. (Figur 2C)

#### Beispiel 10

Eine 9 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird mit Aluminiumoxid einer mittleren Körnung von 0,7 µm versetzt, so daß das  
30 Verhältnis Cellulose : Aluminiumoxid 1 : 3 beträgt. Diese Lösung wird bei 90°C durch eine Hohlspaltdüse extrudiert, wobei durch den inneren Kanal Ethylenglykol so zudosiert wird, daß eine ausreichende Hohlraumbildung erfolgt. Die Spinnstrahlen werden über einen Luftspalt von 5 cm in ein  
35 Koagulationsbad geführt und dabei mit einer Geschwindigkeit von 60 m/min abgezogen. Nach dem

Aufwickeln wird das anhaftende Lösungsmittel mit Wasser entfernt und getrocknet. Durch thermische Behandlung bei 1600°C werden Hohlfasern mit einem Durchmesser von 150 µm erhalten. (Figur 2A)

5

#### Beispiel 11

Eine 12 Gew.-%ige Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird gemeinsam mit einer 8 Gew.-%igen Lösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat, welche mit 700 Gew.-% Eisenpulver bezogen auf den Celluloseanteil versetzt ist, gemeinsam bei 100°C im Verhältnis 1:1 durch eine Hohlspaltdüse extrudiert, wobei die reine Lösung durch den Außenspalt zugeführt wird. Bei einem Abstand von 1 cm zum wässrigen Fällbad betrug die Abzugsgeschwindigkeit 50 m/min. Nach wässriger Extraktion und Trocknung werden mit Eisenpulver gefüllte Cellulosefilamente erhalten, wie sie z. B. für Abschirmzwecke Verwendung finden können.

Die Extrusion der Polymerlösungen und ihre Koagulation erfolgt nach dem Lyocell-Verfahren (H.J. Koslowski, Chemie-faserlexikon, 11. Aufl. (1998) S. 95 mit weiterer Literatur). Die Extrusionstemperatur der Polymerlösungen liegt in dem Bereich von 80 bis 120°C, vorzugsweise von 85 bis 105°C.

25

30

35

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Fäden oder Folien, aus wenigstens einem Polymeren aus der aus Polysaccharid, Poysaccharidderivat und Polyvinylalkohol bestehenden Gruppe durch Bildung einer einen Zusatzstoff enthaltenden Lösung des Polymeren in einem Amin-N-oxid enthaltenden Lösungsmittel, Extrudieren der Lösung und Ausfällen des Extrudats durch Berührung mit einem Koagulationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens zwei Polymerlösungen bildet, von denen wenigstens eine einen oder mehrere Zusatzstoffe in feiner Verteilung enthält, und die wenigstens zwei Polymerlösungen unter Bildung eines vereinigten Extrudats gleichzeitig extrudiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die wenigstens zwei Polymerenlösungen durch die Korngröße und/oder die stoffliche Zusammensetzung und/oder den Gehalt der Zusatzstoffe unterscheiden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusatzstoffe mit einer Korngröße in dem Bereich von 0,01 bis 1000 µm, vorzugsweise von 0,05 bis 100 µm einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusatzstoffe aus der aus Oxiden, Carbiden, Boriden, Nitriden, Oxynitriden, Sialonen, Aluminosilikaten, kohlenstoffhaltigen Materialien, Metallpulvern, Metallsalzen, Polymerfasern, Partikeldispersionen, anorganischen oder organischen, keramikbildenden niedrig- oder hochmolekularen Verbindungen bestehenden Gruppen einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymerenlösungen mit einem Gewichtsverhältnis von Polymer : Zusatzstoff von 10:1 bis 1:100 einsetzt.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerlösungen mit unterschiedlichen Volumengeschwindigkeiten extrudiert.

10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Polymerlösungen konzentrisch extrudiert und zur Bildung massiver Zwei- bzw. Mehrkomponentenfäden nur von außen koaguliert.

15

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Polymerlösungen konzentrisch extrudiert und zur Bildung massiver Dreikomponentenfäden zentral eine Zusatzstoffdispersion zuführt und von außen koaguliert.

20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Volumenverhältnis der zwei oder mehr extrudierten Polymerlösungen und einer zentral zugeführten raumfüllenden Flüssigkeit oder eines Gases so wählt, daß der Polymerlösungsschlauch aufgeweitet wird.

25

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Polymerlösungen konzentrisch extrudiert und zur Bildung von Zwei- bzw. Mehrkomponentenfäden von innen und außen koaguliert.

30

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Extrudat vor dem Ausfällen zur Einstellung der Dimensionen des Kerns und der Mantelschichten in einem Luftspalt verstreckt.

35



12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzstoffe katalytisch aktiv, elektronen- oder ionenleitfähig, piezoelektrisch, isolierend, porenbildend, mechanisch verstärkend, 5 absorbierend oder oberflächenaktiv sein können.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das koagulierte Extrudat trocknet und seinen Polymergehalt durch eine thermische Behandlung 10 entfernt und/oder carbonisiert.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermische Behandlung im Temperaturbereich von 250 bis 3500°C in Gegenwart von Sauerstoff, Inertgas 15 oder unter Vakuum durchführt.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung in einer ersten Stufe bei tieferer Temperatur und einer zweiten 20 Stufe bei höherer Temperatur erfolgt und nur in einer der beiden Stufen oxidierende Bedingungen herrschen.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Monohydrat des N- 25 Methyilmorpholins-N-oxids als Lösungsmittel eingesetzt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymer Cellulose einsetzt.



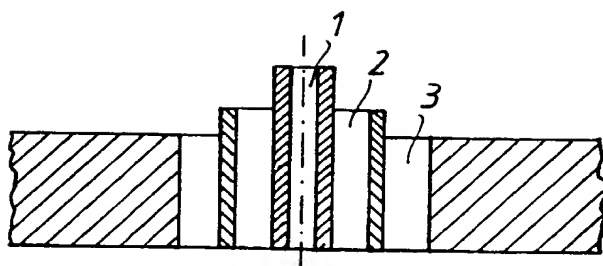


FIG. 1

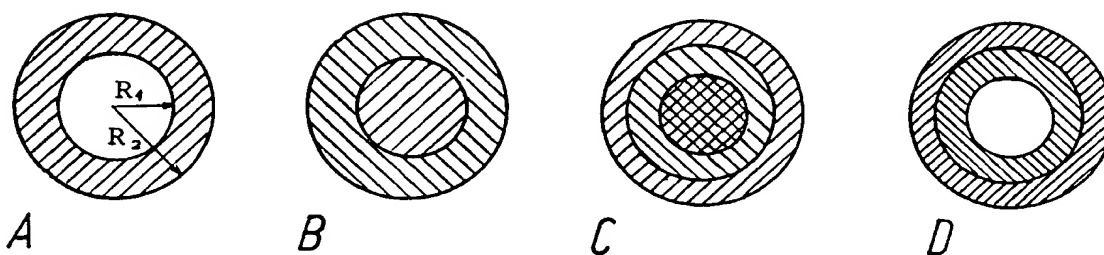


FIG. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte: onal Application No  
PCT/DE 00/00552

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D01F8/02 D01F1/10 D01F1/09 D01F9/08 D01D5/24  
C08J5/18 C08L1/02 //C08L1:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D01F D01D C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	VORBACH D ET AL: "PROPERTIES OF CARBON FILLED CELLULOSE FILAMENTS" CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, DE, DEUTSCHER FACHVERLAG, vol. 48, no. 2, 1 April 1998 (1998-04-01), pages 120-122, XP000755996 ISSN: 0340-3343	1-7, 11, 12, 16, 17
Y	the whole document	8-10, 13-15
Y	DE 44 26 966 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 1 February 1996 (1996-02-01) the whole document	13-15
Y	DE 195 37 726 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 17 April 1997 (1997-04-17) the whole document	13-15
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June 2000

Date of mailing of the international search report

29/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/00552

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 273 (C-609), 22 June 1989 (1989-06-22) & JP 01 068520 A (NOK CORP), 14 March 1989 (1989-03-14) abstract ---	8-10
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 285 (C-201), 20 December 1983 (1983-12-20) & JP 58 163724 A (NIPPON OIL SEAL KOGYO KK), 28 September 1983 (1983-09-28) abstract ---	8
Y	DE 36 29 925 A (TOYO BOSEKI) 17 December 1987 (1987-12-17) the whole document ---	10
A	EP 0 013 952 A (AKZO GMBH) 6 August 1980 (1980-08-06) the whole document ---	1-17
A	DE 195 42 533 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 22 May 1997 (1997-05-22) the whole document -----	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/00552

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4426966	A	01-02-1996	DE 19537726 A	17-04-1997
DE 19537726	A	17-04-1997	DE 4426966 A	01-02-1996
JP 01068520	A	14-03-1989	JP 2521977 B	07-08-1996
JP 58163724	A	28-09-1983	NONE	
DE 3629925	A	17-12-1987	JP 1929201 C	12-05-1995
			JP 6053164 B	20-07-1994
			JP 62290468 A	17-12-1987
			GB 2192149 A, B	06-01-1988
			US 4886631 A	12-12-1989
			US 4808312 A	28-02-1989
EP 0013952	A	06-08-1980	DE 2902545 A	18-09-1980
			AT 3603 T	15-06-1983
			JP 55123298 A	22-09-1980
			US 4303733 A	01-12-1981
DE 19542533	A	22-05-1997	FR 2761076 A	25-09-1998
			GB 2322378 A	26-08-1998





# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00552

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D01F8/02 D01F1/10 D01F1/09 D01F9/08 D01D5/24  
C08J5/18 C08L1/02 //C08L1:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D01F D01D C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	VORBACH D ET AL: "PROPERTIES OF CARBON FILLED CELLULOSE FILAMENTS" CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, DE, DEUTSCHER FACHVERLAG, Bd. 48, Nr. 2, 1. April 1998 (1998-04-01), Seiten 120-122, XP000755996 ISSN: 0340-3343	1-7, 11, 12, 16, 17
Y	das ganze Dokument	8-10, 13-15
Y	DE 44 26 966 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 1. Februar 1996 (1996-02-01) das ganze Dokument	13-15
Y	DE 195 37 726 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 17. April 1997 (1997-04-17) das ganze Dokument	13-15
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 273 (C-609), 22. Juni 1989 (1989-06-22) & JP 01 068520 A (NOK CORP), 14. März 1989 (1989-03-14) Zusammenfassung ----	8-10
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 285 (C-201), 20. Dezember 1983 (1983-12-20) & JP 58 163724 A (NIPPON OIL SEAL KOGYO KK), 28. September 1983 (1983-09-28) Zusammenfassung ----	8
Y	DE 36 29 925 A (TOYO BOSEKI) 17. Dezember 1987 (1987-12-17) das ganze Dokument ----	10
A	EP 0 013 952 A (AKZO GMBH) 6. August 1980 (1980-08-06) das ganze Dokument ----	1-17
A	DE 195 42 533 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 22. Mai 1997 (1997-05-22) das ganze Dokument -----	1-17

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00552

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4426966	A	01-02-1996	DE 19537726 A	17-04-1997
DE 19537726	A	17-04-1997	DE 4426966 A	01-02-1996
JP 01068520	A	14-03-1989	JP 2521977 B	07-08-1996
JP 58163724	A	28-09-1983	KEINE	
DE 3629925	A	17-12-1987	JP 1929201 C	12-05-1995
			JP 6053164 B	20-07-1994
			JP 62290468 A	17-12-1987
			GB 2192149 A, B	06-01-1988
			US 4886631 A	12-12-1989
			US 4808312 A	28-02-1989
EP 0013952	A	06-08-1980	DE 2902545 A	18-09-1980
			AT 3603 T	15-06-1983
			JP 55123298 A	22-09-1980
			US 4303733 A	01-12-1981
DE 19542533	A	22-05-1997	FR 2761076 A	25-09-1998
			GB 2322378 A	26-08-1998

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**